

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-268276
(P2003-268276A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-76942(P2002-76942)

(22) 出願日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72) 発明者 渡辺 和昭

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100099195

弁理士 宮越 典明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクセットおよびインクジェット記録方法、並びに記録物

(57) 【要約】

【課題】 印刷した際に、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質を得ることができ、画像の定着性に優れ、光沢ムラが生じにくいインクジェット記録用インクセットおよびインクジェット記録方法、並びにそれによって得られた記録物を提供する。

【解決手段】 「顔料と水とを含有するとともに、前記顔料が樹脂で被覆されたマイクロカプセル化顔料である顔料濃インク」の一種以上と、「顔料と樹脂分散剤と水とを含有するとともに、該顔料の濃度が前記顔料濃インクにおける顔料濃度の1/2以下である顔料淡インク」の一種以上とを具備してなるインクジェット記録用インクセット、及びそれを用いたインクジェット記録方法、並びにそれによって得られた記録物。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 「顔料と水とを含有するとともに、前記顔料が樹脂で被覆されたマイクロカプセル化顔料である顔料濃インク」の一種以上と、「顔料と樹脂分散剤と水とを含有するとともに、該顔料の濃度が前記顔料濃インクにおける顔料濃度の1/2以下である顔料淡インク」の一種以上とを具備してなるインクジェット記録用インクセット。

【請求項2】 前記顔料淡インクの樹脂分散剤が、ブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項3】 前記顔料濃インクが、シアンインク又はマゼンタインクであることを特徴とする請求項1又は2に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項4】 前記シアンインクに含まれる顔料がC. I. ピグメントブルー15:3であることを特徴とする請求項3に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項5】 前記シアンインクの顔料濃度が3重量%以上であることを特徴とする請求項3又は4に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項6】 前記マゼンタインクに含まれる顔料がC. I. ピグメントレッド122であることを特徴とする請求項3に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項7】 前記マゼンタインクの顔料濃度が5重量%以上であることを特徴とする請求項3又は6に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項8】 前記顔料濃インク及び前記顔料淡インクが、更に界面活性剤及び浸透促進剤を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに一項に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項9】 該界面活性剤が、アセチレングリコール及び/又はポリオルガノシロキサンであることを特徴とする請求項8に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項10】 該浸透溶剤が、グリコールエーテル及び/又は1, 2-アルカンジオールであることを特徴とする請求項8に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項11】 請求項1～10に記載のインクジェット記録用インクセットを用いてインクジェット記録するインクジェット記録方法。

【請求項12】 請求項11に記載のインクジェット記録方法により得られた記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記録用インクセット及びそれを用いるインクジェット記録方法、並びにそれにより得られた記録物に関するものであり、詳細には印刷した際に、汚れが殆ど認識されない

2

優れた画像品質を供し得るインクジェット記録用インクセット及びそれを用いるインクジェット記録方法並びにそれにより得られた記録物に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、微細なノズルからインクを小滴として吐出し、文字や図形を被記録体表面に記録する方法である。インクジェット記録方法としては電歪素子を用いて電気信号を機械信号に変換し、ノズルヘッド部分に貯えたインクを断続的に吐出して被記録体表面に文字や記号を記録する方法、ノズルヘッド部分に貯えたインクを吐出部分に極近い一部を急速に加熱して泡を発生させ、その泡による体積膨張で断続的に吐出して、被記録体表面に文字や記号を記録する方法などが実用化されている。

【0003】インクジェット記録におけるインクの供給形態としては、複数の異なる色を有するインクを組み合わせるインクセットを使用する方法が知られている。このようなインクセットによれば、インクセットから吐出される各インクの種類と吐出量とが、画像情報に基づいた信号に応じて随時選択されることにより、写真画像などのカラー画像を高画質で容易に得ることができるという利点がある。インクセットとしては、同一色相において、着色剤濃度が異なる複数のインクを具備するもの（濃淡インクセットともいう）が知られており、所定の印字濃度に印刷すべき領域に対して、着色剤濃度が高く設定されたインク（濃インクともいう）のインクDuty（単位面積あたりのインクの打ち込み量）よりも着色剤濃度が低く設定されたインク（淡インクともいう）のインクDutyを積極的に高くすることにより、得られる画像の粒状感を低減できる。

【0004】しかしながら、特に、インクDutyを高くする必要のある画像（特に、写真画像）を印刷すると、紙（特に、普通紙）がインクの水分を吸収して伸びることにより、凹凸形状となったり、湾曲しやすく、変形した紙とプリンタのヘッドとが接触して、所望の印刷が実施できなくなる虞れが生じる。そのため、通常、プリンタには、紙を挟み込むことによって所定位置に維持して紙とヘッドとの接触を防止できるローラーが配設されている。

【0005】このようなプリンタに供されるインクセットが具備するインクとしては、一般には各種の水溶性染料を水性媒体に溶解させたものが汎用されているが、最近では、顔料を分散剤によって水性媒体に分散させたインクも提供されている。これは、顔料を用いたインク（以下、顔料インクともいう）が、水溶性染料を用いたインクに比べて耐候性（耐水性や耐光性など）に優れるという特徴を有することにある。ここで、顔料は一般的に水には不溶であるため、通常、顔料を水系インク組成物の着色剤として利用する場合には、顔料を分散剤と共に混合して、水に安定分散させた後にインク組成物とし

(3)

3

て調製される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、そのように調製した顔料インクを用いても、特に、普通紙を用いる場合、または、写真画像等のインクDutyの多い画像を形成させる場合に、インクが紙に浸透し難い。よってこのような場合においては、前記したローラーに、紙に浸透しなかったインクが付着しやすく、インクが付着したローラーが画像を汚しやすい（以下、この現象を“インク転写”ともいう）という問題がある。画像の粒状感を低減するために前記した濃淡インクセットを使用して印刷する場合、淡インクのインクDutyが高く設定されるなどして、紙に打ち込まれるインク量は多くなる傾向となるので、記録紙に対してインクが浸透し難く、浸透しなかったインクによってインク転写が生じて、画像の汚れが視認されやすくなる。特に、発色性が高い画像を得るべく濃淡インクの顔料濃度が高く設定されたインクセットを使用する場合は、画像の汚れが目立ちやすい。さらに、昨今求められている印刷の高速化は、インクが紙に浸透する前にローラーに付着しやすくなるので、インク転写を増長する一因となってしまうという問題もある。

【0007】また、顔料インクを使用すると、前記したように耐候性には優れるものの、紙に対する画像の定着性が不十分であったり、インクDutyが異なる領域間の光沢性の違いに起因するムラ（光沢ムラともいう）が顕在化しやすいという問題があった。

【0008】本発明は、上記問題を解決するものであり、印刷した際に、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質を得ることができ、画像の定着性に優れ、光沢ムラが生じにくいインクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録方法、並びに、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質を有し、画像の定着性に優れ、光沢ムラが生じにくい記録物を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、特定の顔料インクを組み合わせることによって、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明に至った。即ち、本発明の要旨は、下記（１）～（１２）に存する。

（１）「顔料と水とを含有するとともに、前記顔料が樹脂で被覆されたマイクロカプセル化顔料である顔料濃インク」の一種以上と、「顔料と樹脂分散剤と水とを含有するとともに、該顔料の濃度が前記顔料濃インクにおける顔料濃度の $1/2$ 以下である顔料淡インク」の一種以上とを具備してなるインクジェット記録用インクセット。

（２）前記顔料淡インクの樹脂分散剤が、ブロック共重合体であることを特徴とする上記（１）に記載のイン

4

クジェット記録用インクセット。

【0010】（３）前記顔料濃インクが、シアンインク又はマゼンタインクであることを特徴とする上記

（１）又は（２）に記載のインクジェット記録用インクセット。

（４）前記シアンインクに含まれる顔料がC、I、ピグメントブルー15：3であることを特徴とする上記

（３）に記載のインクジェット記録用インクセット。

（５）前記シアンインクの顔料濃度が3重量%以上であることを特徴とする上記（３）又は（４）に記載のインクジェット記録用インクセット。

【0011】（６）前記マゼンタインクに含まれる顔料がC、I、ピグメントレッド122であることを特徴とする上記（３）に記載のインクジェット記録用インクセット。

（７）前記マゼンタインクの顔料濃度が5重量%以上であることを特徴とする上記（３）又は（６）に記載のインクジェット記録用インクセット。

【0012】（８）前記顔料濃インク及び前記顔料淡インクが、更に界面活性剤及び浸透促進剤を含むことを特徴とする上記（１）～（７）のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセット。

（９）該界面活性剤が、アセチレングリコール及び／又はポリオルガノシロキサンであることを特徴とする上記（８）に記載のインクジェット記録用インクセット。

（１０）該浸透溶剤が、グリコールエーテル及び／又は1，2-アルカンジオールであることを特徴とする上記（８）に記載のインクジェット記録用インクセット。

【0013】（１１）上記（１）～（１０）のいずれかに記載のインクジェット記録用インクセットを用いてインクジェット記録するインクジェット記録方法。

（１２）上記（１１）に記載のインクジェット記録方法により得られた記録物。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用インクセット（単に、

“インクセット”ともいう）は、「顔料と水とを含有するとともに、前記顔料が樹脂で被覆されたマイクロカプセル化顔料である顔料濃インク」の一種以上と、「顔料と樹脂分散剤と水とを含有するとともに、該顔料の濃度が前記顔料濃インクにおける顔料濃度の $1/2$ 以下である顔料淡インク」の一種以上とを具備してなる。

【0015】本発明の顔料濃インク及び顔料淡インクで使用され得る顔料は、分散剤によりインク中に分散させることができるものである限りいずれの顔料も選択可能である。したがって、このような顔料としては、記録媒体上に記録した場合にいずれの色を発色するののものであってもよく、また、無機顔料、または有機顔料のいずれであってよい。またこれらの混合物であってよい。

【0016】無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化

50

(4)

5

鉄に加え、コンタクト法、ファーンズ法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。有機顔料としては、アゾ顔料

(アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む)、多環式顔料(例えば、フタロシアニン顔料、ベリレン顔料、ベリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料など)、染料キレート(例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど)、ニトロ顔料、ニトロ

【0017】本発明において使用可能な顔料としては、イエローインクの顔料としては、C. I. ピグメントイエロー1、2、3、4、5、6、7、10、11、12、13、14、14C、16、17、24、34、35、37、42、53、55、65、73、74、75、81、83、93、95、97、98、100、101、104、108、109、110、114、117、120、128、129、138、150、151、153、154、180等が挙げられる。

【0018】また、マゼンタインクの顔料としては、C. I. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、39、40、48(Ca)、48*(Mn)、48:2、48:3、48:4、49、49:1、50、51、52、52:2、53:1、53、55、57(Ca)、57:1、60、60:1、63:1、63:2、64、64:1、81、83、87、88、89、90、101(ベンガラ)、104、105、106、108(カドミウムレッド)、112、114、122(キナクリドンマゼンタ)、123、146、149、163、166、168、170、172、177、178、179、184、185、190、193、202、209、219等が挙げられ、特に、C. I. ピグメントレッド122が好ましい。

【0019】また、シアンインクの顔料としては、C. I. ピグメントブルー1、2、3、15、15:1、15:2、15:3、15:34、16、17:1、22、25、56、60、C. I. バットブルー4、60、63等が挙げられ、特に、C. I. ピグメントブルー15:3が好ましい。

【0020】その他のカラーインクの顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51、C. I. ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36、C. I. ピグメントバイオレット1(ローダミンレーキ)、3、5:1、16、19(キナクリドンレッド)、23、38等

6

も挙げられる。その他顔料表面を樹脂等で処理したグラフトカーボン等の加工顔料等も使用できる。

【0021】黒色系のものとしては、例えばカーボンブラックが挙げられる。かかるカーボンブラックの具体例としては、三菱化学製のNo. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、MA100、No2200B等が、コロンビア社製のRaven5750、Raven5250、Raven5000、Raven3500、Raven1255、Raven700等が、キャボット社製のRegal 400R、Regal330R、Regal660R、Mogul L、Monarch700、Monarch800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400等が、デグッサ社製のColor Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、ColorBlack S150、Color Black S160、Color Black S170、Printex 35、Printex U、Printex V、Printex 140U、Special Black 6、Special Black 5、Special Black4A、Special Black4等が挙げられる。

【0022】上記の顔料は、単独種で使用してもよく、また上記した各群内もしくは各群間より複数種選択してこれらを組み合わせて使用してもよい。

【0023】本発明において使用される顔料の粒径は、0.2 μm 以下が好ましく、さらに好ましくは0.05~0.15 μm である。

【0024】顔料濃インクにおける顔料(マイクロカプセル化顔料)の含有量は、インクの全量に対して、2~10重量%が好ましく、より好ましくは2~6重量%である。また、顔料淡インクにおける顔料の含有量は、インクの全量に対して、0.1~2重量%が好ましく、より好ましくは0.2~1.0重量%である。

【0025】また、顔料濃インクがシアンインクの場合、シアンインクの顔料濃度を3重量%以上とし、顔料濃インクがマゼンタインクの場合、マゼンタインクの顔料濃度を5重量%以上とするのが好ましく、汚れが殆ど認識されないだけでなく、発色性にも優れた記録物を得ることができる。

【0026】次に、本発明における顔料濃インクにおける、顔料が樹脂で被覆されたマイクロカプセル化顔料について説明する。

【0027】マイクロカプセル化顔料の樹脂は、限定されるものではないが、水に対して自己分散能または溶解能を有し、かつアニオン性基(酸性)を有する高分子の化合物であるのが好ましい。この樹脂は、通常、数平均分子量が1,000~100,000範囲程度のものが好ましく、3,000~50,000範囲程度のものが特に好ましい。また、この樹脂は有機溶剤に溶解して溶液となるものが好ましい。樹脂の数平均分子量がこの範囲であることにより、顔料における被覆膜として、またはインク組成物における塗膜としての機能を十分に発揮することができる。

7

【0028】樹脂は、それ自体が自己分散能あるいは溶解能を有するものであっても、またはその様な機能が付加、導入されたものであってもよい。従って、例えば、有機アミンやアルカリ金属を用いて中和することにより、カルボキシル基、スルホン酸基、またはホスホン酸基等のアニオン性基を導入されてなる樹脂であってもよい。また、同種または異種の一または二以上のアニオン基が導入された樹脂であってもよい。本発明にあっては、塩基をもって中和されて、カルボキシル基が導入された樹脂が好ましくは用いられる。

【0029】このように、本発明にあっては、樹脂は、アルカリ金属や有機アミンの塩の形で使用されることが好ましい。塩形態での樹脂を用いた場合、再分散性と信頼性とに優れたインクを提供することができる。樹脂とアルカリ金属との塩の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウムの塩が、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の塩、より好ましくは水酸化カリウムとの塩が挙げられる。また樹脂の有機アミンの塩の具体例としては、アンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、モルホリンの如き揮発性アミン化合物との塩；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の揮発しにくい高沸点の有機アミン等の塩が挙げられる。

【0030】マイクロカプセル化顔料の樹脂の具体例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニル系、アルキド樹脂、フタル酸樹脂等のポリエステル系、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂等のアミノ系の材料；熱可塑性、熱硬化性あるいは変性のアクリル系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、不飽和ポリエステル系、フェノール系、シリコーン系、フッ素系高分子化合物、あるいはそれらの共重合体または混合物などのアニオン性基を有する材料などが挙げられる。

【0031】マイクロカプセル化顔料の樹脂は、予め樹脂それ自体に、グリシジル基、イソシアネート基、水酸基または α 、 β -エチレン性不飽和二重結合（ビニル基）の如き反応性活性基をペンダントさせたり、または反応性活性基を有する架橋剤、例えば、メラミン樹脂、ウレタン樹脂エポキシ樹脂、エチレン性不飽和モノマーやオリゴマー等の光硬化剤等を混合して用いてもよい。この様な処理を施した樹脂は、顔料の被覆壁の耐溶剤性や耐久性などの特性を一層向上させることができ、また、インクが記録媒体上に塗膜を形成した後の膜強度を高めるとの利点を得る。

【0032】上記樹脂の中、アニオン性アクリル系樹脂は、例えば、アニオン性基を有するアクリルモノマー（以下、アニオン性基含有アクリルモノマーという）

(5)

8

と、更に必要に応じてこれらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを溶媒中で重合して得られる。アニオン性基含有アクリルモノマーとしては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、ホスホン基からなる群から選ばれる1個以上のアニオン性基を有するアクリルモノマーが挙げられ、これらの中でもカルボキシル基を有するアクリルモノマーが特に好ましい。

【0033】カルボキシキル基を有するアクリルモノマ
ーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロ
10 トン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプ
ロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が挙げら
れる。これらの中でもアクリル酸またはメタクリル酸が
好ましい。スルホン酸基を有するアクリルモノマの具
体例としては、スルホエチルメタクリレート、ブチルア
クリルアミドスルホン酸等が挙げられる。ホスホン基を
有するアクリルモノマの具体例としては、ホスホエチ
ルメタクリレート等が挙げられる。

【0034】アニオン性基含有アクリルモノマーと共重合し得る他のモノマーの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-*n*-プロピル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸-*t*-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-*n*-オクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-*n*-プロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*t*-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル等のような(メタ)アクリル酸エステル；ステアリン酸とグリシジルメタクリレートの付加反応物等のような油脂脂肪酸とオキシラン構造を有する(メタ)アクリル酸エステルモノマーとの付加反応物；炭素原子数3以上のアルキル基を含むオキシラン化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応物；スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、*p*-*t* é *r* *t*-ブチルスチレン等のようなスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジル等のようなイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチル等のようなマレイン酸エステル；フマル酸ジメチル等のようなフマル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、アクリル酸メチルアミノエチル、アクリル酸メチルアミノプロピル、アクリル酸エチルアミノエチル、アクリル酸エチルアミノプロピル、アクリル酸アミノエチルアミド、アクリル酸アミノプロピルアミド、アクリル酸メチルアミノエチルアミド、アクリル酸メチルアミノプロピルアミド、アクリル酸エチルアミノエチルアミド、

(6)

9

アクリル酸エチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸メチルアミノエチル、メタクリル酸メチルアミノプロピル、メタクリル酸エチルアミノエチル、メタクリル酸エチルアミノプロピル、メタクリル酸アミノエチルアミド、メタクリル酸アミノプロピルアミド、メタクリル酸メチルアミノエチルアミド、メタクリル酸メチルアミノプロピルアミド、メタクリル酸エチルアミノエチルアミド、メタクリル酸エチルアミノプロピルアミド、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、N-メチロールアクリルアミド、アリルアルコール等が挙げられる。

【0035】架橋性官能基を有するモノマーとしては、下記のものが挙げられる。ブロックイソシアネート基を有する重合性モノマーは、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどのイソシアネート基を有する重合性モノマーに公知のブロック剤を付加反応させることによって容易に製造することができる。あるいは、上述した水酸基およびカルボキシル基を有するビニル系共重合体に、イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物を付加反応することによって容易に製造することができる。イソシアネート基とブロックイソシアネート基とを有する化合物は、ジイソシアネート化合物と公知のブロック剤とをモル比で約1:1の割合で付加反応させることによって容易に得ることができる。

【0036】エポキシ基を有するモノマーとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、脂環式エポキシ基を有する(メタ)アクリレートモノマーなどが挙げられる。1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イル基を有するモノマーとしては、例えば、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチル(メタ)アクリレート、1,3-ジオキソラン-2-オン-4-イルメチルビニルエーテルなどが挙げられる。

【0037】重合開始剤としては、例えば、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のような過酸化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル等のようなアゾ化合物などが挙げられる。

【0038】アニオン性基含有アクリルモノマーと、更に必要に応じて、これらのモノマーと共重合し得る他のモノマーを重合する際に使用する溶媒としては、例えば、ヘキサン、ミネラルスピリット等のような脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等のような芳香族炭化水素系溶媒；酢酸ブチル等のようなエステ

10

ル系溶媒；メチルエチルケトン、イソブチルメチルケトン等のようなケトン系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロピルアルコール等のようなアルコール系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ピリジン等のような非プロトン性極性溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は2種以上を併用して用いることもできる。

【0039】尚、本発明にあっては、顔料を被覆する樹脂は、硬化剤および/または高分子化合物をさらに含んでなるものが好ましい。より好ましくは、硬化剤および/または高分子化合物とで顔料をさらに被覆してなるものが好ましい。硬化剤または高分子化合物は、着色剤の被覆壁を硬化し、また、インクに使用した場合の塗膜強度を高める働きをする。

【0040】本発明において使用され得る硬化剤の具体例としては、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂等のアミノ樹脂、トリメチロールフェノール、その縮合物等のフェノール樹脂、テトラメチレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタレンジイソシアネート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、イソホロンレンジイソシアネート(IPDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、それらの変性イソシアネートやブロックイソシアネート等のポリイソシアネート、脂肪族アミン、芳香族アミン、N-メチルピペラジン、トリエタノールアミン、モルホリン、ジアルキルアミノエタノール、ベンジルジメチルアミン等のアミン類、ポリカルボン酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリット等の酸無水物、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノール系エポキシ樹脂、グリシジルメタクリレート共重合体、カルボン酸のグリシジルエステル樹脂、脂環式エポキシ等のエポキシ化合物、ポリエーテルポリオール、ポリブタジエングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、トリスヒドロキシエチルイソシアネート(THPIC)等のアルコール類、ペルオキシドによるラジカル硬化あるいはUV硬化や電子線硬化に用いる不飽和基含有化合物としてのポリビニル化合物、ポリアリル化合物、グリコールやポリオールとアクリル酸またはメタクリル酸の反応物等のビニル化合物等が挙げられる。

【0041】更に必要であれば、光開始剤、重合開始剤あるいは触媒を添加し、硬化の促進を図るのがより好ましい。光開始剤としては、ベンゾイン類、アントラキノン類、ベンゾフェノン類、含イオウ化合物類やジメチルベンジルケタール等が挙げられるが、これらに限定される物ではない。重合開始剤としては、例えば、t-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンパーヒドロキシド、アセチルパーオキシド、

(7)

11

ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のような過酸化物；アゾビスイソブチルニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル等のようなアゾ化合物などが挙げられる。触媒としては、例えば、C o化合物、P b化合物などが挙げられる。

【0042】本発明において使用され得る高分子化合物は、数平均分子量1, 000以上のものであれば、特に制限なく使用することができるが、インクの膜強度の面、顔料の被膜の製造面から、数平均分子量が3, 000~100, 000の範囲のものが好ましい。

【0043】高分子化合物の種類は特に限定されないが、例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール等のポリビニル系、アルキド樹脂、フタル酸樹脂等のポリエステル系、メラミン樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、アミノアルキド共縮合樹脂、ユリア樹脂、尿素樹脂等のアミノ系、熱可塑性、熱硬化性あるいは変性のアクリル系、エポキシ系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、不飽和ポリエステル系、フェノール系、シリコン系、フッ素系等の高分子化合物、あるいはそれらの共重合体または混合物などが挙げられる。

【0044】マイクロカプセル化顔料の製造マイクロカプセル化顔料は、上記した成分を用いて、従来の物理的、化学的方法によって製造することができる。本発明の好ましい態様によれば、特開平9-151342号、特開平10-140065号、特開平11-209672号、特開平11-172180号、特開平10-25440号、または特開平11-43636号に開示されている方法によって製造することができる。これら公開公報に開示されている製造方法について、以下に概説する。

【0045】特開平9-1513142号および特開平10-140065号には、「転相法」と「酸析法」とが開示されている。

a) 「転相法」

本発明において、「転相法」とは、基本的には、自己分散能または溶解能を有する樹脂と顔料との混合溶解物を水に分散させる、自己分散（転相乳化）化方法をいう。また、この混合溶解物には、前記した硬化剤または高分子化合物を含んでなるものであってもよい。ここで、混合溶解物とは、溶解せず混合した状態、また溶解して混合した状態、またはこれら両者の状態のいずれの状態をも含むものをいう。

【0046】b) 「酸析法」

本発明において、「酸析法」とは、樹脂と顔料とからなる含水ケーキを用意し、その含水ケーキ中の、樹脂が含有してなるアニオン性基の一部または全部を塩基性化合物を用いて中和することによって、マイクロカプセル化顔料を製造する方法をいう。

12

【0047】「酸析法」は具体的には、(1)樹脂と顔料とをアルカリ性水性媒体中に分散し、また、必要に応じて加熱処理を行なって樹脂のゲル化を図る工程、

(2) pHを中性または酸性にすることによって樹脂を疎水化して、樹脂を顔料に強く固着する工程と、(3) 必要に応じて、濾過および水洗を行なって、含水ケーキを得る工程と、(4) 含水ケーキを中の、樹脂が含有してなるアニオン性基の一部または全部を塩基性化合物を用いて中和し、その後、水性媒体中に再分散する工程と、(5) 必要に応じて加熱処理を行ない樹脂のゲル化を図る工程とを含んでなるものである。上記の、「転相法」および「酸析法」のより具体的な製造方法は、特開平9-151342号、特開平10-140065号に開示されているものと同様であってよい。

【0048】特開平11-209672号公報および特開平11-172180号には、着色剤の製造方法が開示されている。この製法の概要は、基本的には次の製造工程からなる。

(1) アニオン性基を有する樹脂またはそれを有機溶剤に溶解した溶液と塩基性化合物とを混合して中和することと、(2) この混合液に顔料を混合して懸濁液とした後に、分散機等で顔料を分散して顔料分散液を得ることと、(3) 必要に応じて、溶剤を蒸留して除くことと、

(4) 酸性化合物を加えてアニオン性基を有する樹脂を析出させることによって、顔料をアニオン性基を有する樹脂で被覆することと、(5) 必要に応じて、濾過および水洗を行うことと、(6) 塩基性化合物を加えてアニオン性基を有する樹脂のアニオン性基を中和して、水性媒体中に分散させて水性分散体を得ることとを含んでなるものである。なお、より具体的な製造方法は特開平11-209672号公報および特開平11-172180号に開示されているものと同様であってよい。

【0049】次に、本発明における顔料淡インクについて説明する。本発明において顔料淡インクは、顔料が樹脂分散剤によってインク中に分散させられており、その樹脂分散剤（以下、単に分散剤と呼ぶことがある。）は、単独重合体、ランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれであってもよいが、ブロック共重合体（以下ブロックコポリマーと呼ぶことがある）であるのが好ましい。

【0050】本発明の好ましい態様によれば、分散剤は、特開平11-269418号公報に記載の分散剤であることが好ましい。すなわち、このような好適な分散剤とは、AB、ABA、またはABC構造を有するブロックコポリマーであって、ここで、前記Aブロックは親水性であり、Bブロックは疎水性であって、かつ、下記(1)~(4)からなる群より選択される非アクリルモノマーを、Bブロックの重量に基づいて少なくとも30重量%含んでなるものであり、さらにCブロックは任意に選択可能なものである。

(8)

13

【0051】(1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$

(但し、Rは $\text{C}_6\sim\text{C}_{20}$ である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリール基である；なお、ここで置換とは、例えばヒドロキシ、アミノ、エステル、酸、アシロキシ、アミド、ニトリル、ハロゲン、ハロアルキル、アルコキシを含む重合プロセスを妨害しない1個または2個以上の置換基を含む、アルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリール基を意味する。具体例としては、スチレン、アルファ-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルシクロヘキサン、ビニルトルエン、ビニルアニソール、ビニルビフェニル、ビニル2-ノルボルネンなどが挙げられる)、

(2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}^1$

(但し、 R^1 は $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはアルカリール基である；なおここで置換とは、前記したとおりであり、具体例としては、ビニル*n*-プロピルエーテル、ビニル*t*-ブチルエーテル、ビニルデシルエーテル、ビニルイソオクチルエーテル、ビニルオクタデシルエーテル、ビニルフェニルエーテルなどが挙げられる)、

【0052】(3) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}^1$

(但し、 R^1 は上記(2)の通りである；なお具体例としては、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニル*n*-デカノエート、ビニルステアレート、ビニルラウレート、ビニルベンゾエートなどが挙げられる)、および

(4) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NR}^2\text{R}^3$

(但し、 R^2 および R^3 は、 R^2 と R^3 の両方ともがHであることはないことを条件として、H、並びに $\text{C}_3\sim\text{C}_{20}$ である置換または非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基、およびアルカリール基からなる群から独立して選択される；なお、ここで置換は、前記したとおりであり、また、この具体例としては、N-ビニルカルバゾール、ビニルフタルイミドなどが挙げられる)。

【0053】前記したAB、ABA、またはABC構造を有するブロックコポリマーにおいて、前記各文字はブロックコポリマーのブロックを示す。すなわち、異なる文字は異なるモノマー組成を有するブロックを、また同じ文字は同じモノマー組成を有するブロックを示す。したがって、ABブロックコポリマーは2個のブロックが異なるジブロックであり、また、ABAブロックコポリマーは3個のブロックであって、2個の異なるブロックのみ(即ち2個のAブロックは同じである)を含むものである。ABCブロックコポリマーも3個のブロックを含むが、3個のすべてのブロックが互いに異なるものを意味する。

【0054】また前記構造においては、いずれのブロックコポリマーが使用されようともBブロックは疎水性であり、かつ顔料と結合することができるものである。ま

14

たAブロックは親水性であり、かつ水性ビヒクルに可溶なものである。第3のブロック(AブロックまたはCブロックのいずれか)は任意に選択可能であり、ポリマーの疎水性と親水性のバランスを微調整するために使用することができる。したがって、この第3のブロックは、ABAのように、親水性ブロックと同じ組成を有してもよく、または、ABCのように、AもしくはBのいずれとも異なる組成を有していてもよい。なお、ここで水性ビヒクルとは、通常、水および水溶性有機溶媒のことをいう。

【0055】疎水性ブロックのサイズは、顔料表面に効果的な結合が生じるように充分に大きいことが必要である。数平均分子量は少なくとも300、好ましくは少なくとも500である。親水性ブロックも、安定した分散のための立体安定化メカニズムおよび静電安定化メカニズムをもたらすのに充分大きいことが必要であり、そして、ポリマー全体が水性ビヒクルに可溶であるように、疎水性ブロックのサイズと均衡を保たれるいることが望ましい。

【0056】前記疎水性ブロックとしては、他のエチレン性不飽和モノマー、即ちアクリルモノマーも含有してもよい。このようなモノマーの具体例としては、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ であるアクリル酸、またはメタクリル酸のエステルが含まれてもよく、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。

【0057】前記した親水性ブロックは、エチレン性不飽和モノマーから調製することができる。この親水性ブロックは、選択された水性ビヒクルに可溶性であることが必要であり、そして親水性ブロックの全重量に基づいて、イオン化できるモノマーを100重量%まで、好ましくは少なくとも50重量%含有してもよい。イオン性モノマーの選択は、選択される用途に対する所望のインキのイオン特性による。陰イオンブロックコポリマー分散剤の場合、イオン性モノマーは主として酸基、または酸前駆体基を含有するモノマーである。有用なモノマーの具体例には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸、フマル酸モノエステルなどが含まれる。

【0058】陽イオンブロックコポリマー分散剤の場合、親水性部分に好ましいイオン性モノマーはアミン含有モノマーである。アミン基は、第一級、第二級、あるいは第三級アミン基、またはこれらの混合物であってもよい。アミン含有モノマーの具体例には、N、N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N、N-ジエチルアミノエチ

(9)

15

ルメタクリレート、 α -ブチルアミノエチルメタクリレート、2-N-モルホリノエチルアクリレート、2-N-モルホリノエチルメタクリレート、4-アミノスチレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、ビニルイミダゾールなどが含まれる。

【0059】非イオン性の親水性モノマーまたは水溶性モノマーを適宜使用して、疎水性／親水性バランスを微調整し、かつブロックコポリマーの溶解特性を調整することもできる。これらは、疎水性ブロックもしくは親水性ブロック、またはABCブロックコポリマーのCブロックなど第三の別のブロックのいずれかへと容易に共重合されて、所望の効果を達成することができる。有用な具体例としては、炭素原子1～12個のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよびアルキルメタクリレートが挙げられ、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレートなど、並びにアクリルアミドおよびメタクリルアミドである。

【0060】本発明において使用可能な分散剤としての該ブロックコポリマーは、中間体としてマクロモノマーを使用して、複数のブロックを同時に連続的に作ることにより効率的に製造することができる。末端の重合可能な二重結合を有するマクロモノマーは、ブロックコポリマーのブロックの一つになり、そして初めに調製される。次いでそれを第2ブロック用に選択されたモノマーと共重合させる。ABAおよびABCトリブロックコポリマーの場合、第1ブロックとして親水性マクロモノマーの合成から始めるのが好ましい。ABブロックコポリマーの場合、疎水性マクロモノマーまたは親水性マクロモノマーのいずれかが合成において有効な第1段階となる。マクロモノマーは、フリーラジカル重合法によって好適に調製されるものであり、このとき連鎖移動を可能にする触媒性連鎖移動剤または有機連鎖移動剤として、コバルト(II)およびコバルト(III)錯体が用いられる。有機連鎖移動剤には、ダイマー、アルファ-メチルスチレンダイマー、および関連化合物を含んだ、硫化アリル、臭化アリル、ビニル末端基を有するメタクリルレートオリゴマーが含まれる。また該ブロックコポリマーは、国際公開WO96/15157号公報(1996年6月)に教示されるようにマクロモノマーを介して合成することができる。本発明に有用なブロックコポリマーは、重量平均分子量が約1,000～50,000、好ましくは2,000～20,000である。上記の方法によって調製されたABブロックコポリマーは、重合性の二重結合によってその末端が終結し、そしてモノマーの他の基とさらに重合されて上記の方法における従来のフリーラジカル重合を介してABAまたはABCブロックコポリマーを形成する。

【0061】多くの慣用の有機溶媒が、マクロモノマーおよびブロックコポリマーの両方を調製するためにその

16

重合媒体として使用することができる。これらには、メタノール、エタノール、 n -プロパノールおよびイソプロパノールなどのアルコール、アセトン、ブタノン、ペンタノンおよびヘキサノンなどのケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、および慣用的に入手可能なセロソルブおよびカルビトールなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、およびポリエチレングリコールジアルキルエーテルなどのエーテル、酢酸、プロピオン酸、および酪酸のアルキルエステル、エチレングリコールなどのグリコール、並びにこれらの混合物が含まれるが、これらに限定されるものではない。

【0062】ブロックコポリマーを水性ビヒクルに可溶なものとするため、親水性部分にイオン性基の塩を生成することが必要である。酸基の塩は、それらを中和剤で中和することによって調製される。有用な塩基の具体例としては、アルカリ金属の水酸化物(水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウム)、アルカリ金属の炭酸塩および重炭酸塩(炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、および重炭酸カリウム)、有機アミン(モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン)、有機アルコールアミン(N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン)、アンモニウム塩(水酸化アンモニウム、水酸化テトラアルキルアンモニウム)、およびピリジンが挙げられる。陽イオンブロックコポリマー分散剤の場合、アミン基は、有機酸および無機酸を含む酸で中和される。有用な酸の具体例としては、有機酸(酢酸、プロピオン酸、ギ酸、シュウ酸)、ヒドロキシ化酸(hydroxylated acids)グリコール酸、乳酸)、ハロゲン化酸(塩化水素酸、臭化水素酸)、および無機酸(硫酸、リン酸、硝酸)が挙げられる。

【0063】顔料淡インクにおいて、顔料に対して前記した分散剤を0.1～2.0重量%の量で使用することが好ましく、0.2～1.0重量%の量で使用するのがより好ましい。

【0064】本発明において顔料濃インクは、上記したマイクロカプセル化顔料及び水の他に、また顔料淡インクは、上記した顔料、樹脂分散剤及び水の他に、所望の他の添加剤を含有することができる。他の添加剤としては、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤などの各種界面活性剤、浸透促進剤としての水溶性有機溶媒、保湿剤等が挙げられる。以下詳細に説明する。尚、本発明において顔料濃インクおよび顔料淡インク(以下、まとめて顔料インクともいう)に含有される水としては、限定されるものではなく、イオン交換水、限外濾過水、逆浸透水、蒸留水などの純水、もしくは超純水が

(10)

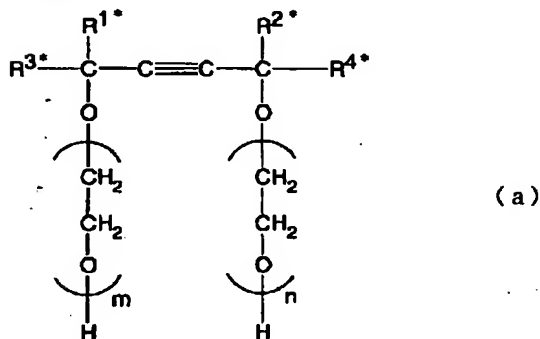
17

好ましく使用することができる。また、紫外線照射、過酸化水素の添加により殺菌した水を用いることで、長期保存に際しカビ、バクテリアなどの発生を防止できるので好ましい。

【0065】本発明の好ましい態様によれば、顔料インクは、ノニオン系界面活性剤をさらに含んでなる。このようなノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、および、後述するアセチレングリコール系界面活性剤等が挙げられる。これらは二種以上を混合して使用してもよい。本発明の好ましい態様によれば、顔料インクはノニオン系界面活性剤としてアセチレングリコール系界面活性剤をさらに含んでなることが好ましい。本発明において、アセチレングリコール系界面活性剤の好ましい具体例としては、下記の式(a)で表される化合物が挙げられる。

【0066】

【化1】



【上記式中、 $0 \leq m+n \leq 50$ 、 R^{1*} 、 R^{2*} 、 R^{3*} 、および R^{4*} は独立してアルキル基（好ましくは炭素数1～6のアルキル基）を表す】

【0067】上記の式(a)で表される化合物の中で特に好ましくは2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オールなどが挙げられる。上記の式(a)で表されるアセチレングリコール系界面活性剤として市販品を利用することも可能であり、その具体例としてはサーフィノール82、104、440、465、485、またはTG（いずれもAir Products and Chemicals, Inc.より入手可能）、オルフィンSTG、オルフィンE1010（商品名）（以上、日信化学社製）が挙げられる。こ

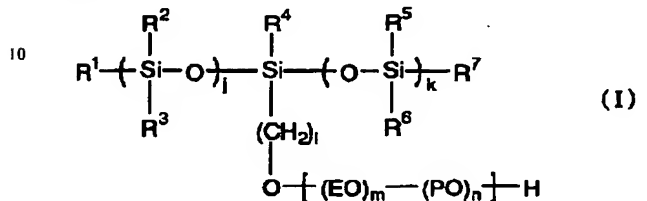
18

れらのアセチレングリコール系界面活性剤は、2種以上を混合して使用してもよい。

【0068】また、本発明においてノニオン系界面活性剤として、ポリオルガノシロキサンを含有するのも好ましい。ポリオルガノシロキサンとしては、以下の式(I)で示される化合物を好適に例示できる。

【0069】

【化2】



（上記式中、 $R^1 \sim R^7$ は、独立して、 $C_1 \sim 6$ アルキル基を表し、 j および k は、独立して1以上の整数を表し、EOはエチレンオキシ基を表し、POはプロピレンオキシ基を表し、 m および n は0以上の整数を表すが、但し $m+n$ は1以上の整数を表し、EOおよびPOは、

[] 内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい。）

【0070】式(I)において、 $R^1 \sim R^7$ は、独立して、 $C_1 \sim 6$ アルキル基、好ましくはメチル基を表す。 j および k は、独立して、1以上の整数を表すが、より好ましくは1または2である。また、 m および n は0以上の整数を表すが、但し $m+n$ は1以上の整数を表す。好ましくは $m+n$ は2～4である。

【0071】式(I)の化合物として、 $j=k=1$ を満足するものが好ましい。また、式(I)の化合物として、 $R^1 \sim R^7$ が全てメチル基を表し、 j が1を表し、 k が1を表し、 l が1を表し、 m が1以上の整数を表し、 n が0を表すものがより好ましい。

【0072】式(I)の化合物の添加量は適宜決定されてよいが、顔料インクに対して0.03～3重量%が好ましく、より好ましくは0.1～2重量%程度であり、さらに好ましくは0.3～1重量%程度である。

【0073】式(I)の化合物は市販されており、それを利用することが可能である。例えば、ビックケミー・ジャパン株式会社より、シリコン系界面活性剤BYK-347が利用可能である。

【0074】また、ポリオルガノシロキサンとしては、以下の式(II)で示される化合物も好適に例示できる。

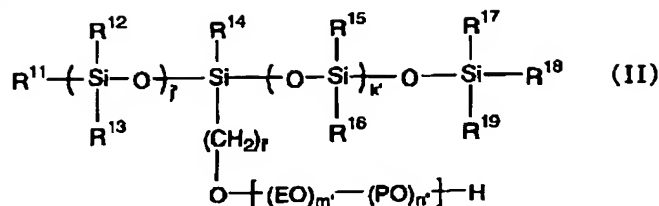
【0075】

【化3】

(11)

19

20



(上記式中、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{19}$ は、独立して、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基を表し、 j' および k' は、独立して1以上の整数を表し、EOはエチレンオキシ基を表し、POはプロピレンオキシ基を表し、 m' および n' は0以上の整数を表すが、但し $m' + n'$ は1以上の整数を表し、EOおよびPOは、[] 内においてその順序は問わず、ランダムであってもブロックであってもよい。)

【0076】式(I I)において、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{18}$ は、独立して、 $\text{C}_1 \sim 6$ アルキル基、好ましくはメチル基を表す。 j' および k' は、独立して、1以上の整数を表すが、より好ましくは1~2である。また、 m' および n' は0以上の整数を表すが、但し $m' + n'$ は1以上の整数を表す。好ましくは $m' + n'$ は2~4である。

【0077】本発明の好ましい態様によれば、式(I I)の化合物として、 $j' = k' + 1$ を満足するものが好ましい。また別の本発明の好ましい態様によれば、式(I I)の化合物として、 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ が全てメチル基を表し、 j' が2を表し、 k' が1を表し、 l' が1を表し、 m' が1以上の整数を表し、 n' が0を表すものが好ましい。

【0078】式(I I)の化合物の添加量は適宜決定されてよいが、顔料インクに対して、0.03~3重量%が好ましく、より好ましくは0.1~2重量%程度であり、さらに好ましくは0.3~1重量%程度である。

【0079】式(I I)の化合物は市販されており、それを利用することが可能である。例えば、ビックケミー・ジャパン株式会社より、シリコン系界面活性剤BYK-345、同346、同348が利用可能である。

【0080】また、ポリオルガノシロキサンの一つとして、変性ポリシロキサン化合物も知られている。例えば特開昭59-66470号公報には、オルガノ変性ポリシロキサンを含む平板印刷用のインク組成物が開示されている。また、特開昭60-173068号公報には、消泡剤として変性ポリシロキサンを含んでなるインク組成物が開示されている。特開平5-169790号公報および特開平10-310732号公報には、特定構造を有する変性ポリシロキサンを含んでなるインクジェット記録用インク組成物が開示されている。さらに、特開平10-279871号公報には、ポリエーテル変性ポリシロキサンを含んでなる染料系インク組成物が開示されている。すなわち、本発明で使用されるインクは、ポリオルガノシロキサンとして、前掲公報に記載の変性ポリシロキサンを含んでも良い。

【0081】ノニオン系界面活性剤の添加量は顔料イン

クに対して0.1~5重量%程度の範囲であるのが好ましく、より好ましくは0.5~2重量%程度の範囲である。

【0082】本発明に用いられる顔料インクは、インクの保湿性を調整したり、または浸透性を付与したりする目的で、水以外に溶媒として水溶性有機溶媒をさらに含んでいてもよい。本発明においては、前記したインクの保湿性を調整する水溶性有機溶媒は、保湿剤もしくは乾燥促進剤として本発明による顔料濃・淡インクに添加されるものであり、また、インクに浸透性を付与する水溶性有機溶媒は、浸透促進剤として本発明による顔料インクに添加されるものである。

【0083】インクの保湿性を調整する水溶性有機溶媒としては、具体的には例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*iso*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*n*-ペンタノール等の一価アルコール類、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。

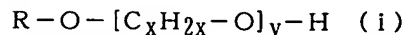
【0084】本発明においては、このようなインクの保湿性を調整する水溶性有機溶媒は、保湿剤として本発明による顔料インクに添加されるが、本発明において保湿剤は主として、インクの乾燥を抑制してインクジェット記録装置の吐出ノズルでのインク固化を防止するために用いられる。なお、本発明において使用可能な保湿剤としては、前記した水溶性有機溶媒の他に、例えば、 ϵ -カプロラクタム等のラクタム類、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の固体グリセリン類、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等の糖類も使用可能である。

【0085】インクに浸透性を付与する水溶性有機溶媒、すなわち浸透促進剤としては、好ましくはグリコールエーテル、特にグリコールモノエーテルが挙げられる。本発明において、グリコールモノエーテルとしては、モノおよびポリエチレングリコール、モノおよびポ

(12)

21

リプロピレングリコール等のグリコール類のモノエーテル化合物より選択されるものであり、下記式(i)で表される化合物より選択されるものであることが好ましい。



〔前記式中、Rは炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、またはベンジル基、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、またはブチル基であり、xは1～3、好ましくは2または3であり、yは1～8、好ましくは1～5、より好ましくは1～3である〕。

【0086】本発明における浸透促進剤としては、具体的には例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -プロピルエーテル、エチレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、エチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ t -ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ t -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ i so-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ n -プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ i so-プロピルエーテルが挙げられる。

【0087】このうち、エチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、またはジプロピレングリコールモノブチルエーテル好ましい。これらは後記する1, 2-アルカンジオールとの相溶性が高いことが知られている。

【0088】また、本発明における浸透促進剤としては、1, 2-アルカンジオールも好ましい。1, 2-アルカンジオールとしては、その炭素数が4～10の1, 2-アルカンジオールの利用が好ましい。1, 2-アルカンジオールは、二種以上を混合して添加してもよい。好ましい1, 2-アルカンジオールとしては、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-

22

ヘキサンジオール、1, 2-ヘプタンジオール、およびそれらの混合物からなる群より選択されるものである。これらは、記録媒体への浸透性に優れている点でより好ましい。より好ましい1, 2-アルカンジオールは、1, 2-ヘキサンジオール、または1, 2-ペンタンジオールであり、最も好ましくは、1, 2-ヘキサンジオールである。

【0089】本発明における浸透促進剤としては、1, 2-アルカンジオールとグリコールエーテルとを組み合わせ使用するのが好ましい。組み合わせ使用することにより、1, 2-アルカンジオール単体を用いる場合に比べて、より少ない添加量で同等の浸透性を顔料インクに付与することができる。また、インクジェット印刷装置の吐出ノズルに対するインクの濡れを低減させることもできる。さらに、1, 2-アルカンジオールの添加によって生じる吐出ノズルへのインク付着は、グリコールエーテルを1, 2-アルカンジオールとともに使用することによって、さらに効果的に防止できる。そのため上述の添加量低減の効果と相まって、インクジェット記録装置の吐出ノズルへのインク付着を防止して、印字安定性の高い顔料インクを提供できる。

【0090】本発明において、顔料インクがグリコールエーテルを含んでいる場合には、グリコールエーテルは、顔料インクに対して、0.25～10重量%の範囲の量添加することが好ましい。上記範囲内であると、1, 2-アルカンジオールと併用した場合により高い浸透性を得ることができ、また、他の添加剤と合わせて印字可能なインク粘度に調整することができる。またグリコールモノエーテルと1, 2-アルカンジオールとの比率(重量比)は、1:5～5:1の範囲であることが好ましく、1:2～2:1の範囲であることがより好ましい。

【0091】なお以上において、水溶性有機溶媒を、保湿性を調整する有機溶媒と、浸透性を付与する有機溶媒という観点から説明したが、保湿性を調整するとして挙げた有機溶媒が同時にインクに浸透性を付与する場合もあり、また浸透性を付与するとして挙げた有機溶媒が同時に保湿剤として作用する場合もある。

【0092】本発明における顔料インクは、浸透促進および吐出信頼性と良好な画像を得ることを目的として、さらに界面活性剤を含有してもよい。このような界面活性剤としては、前記したノニオン系界面活性剤の他に、例えば、アニオン性界面活性剤(例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。これらは単独種で使用してもよく、また二種以上を併用してもよい。なお、本発明による顔料インクの表面張力は、20～50mN/m範囲程度であり、好ましくは25～40mN/m範囲程度が好まし

(13)

23

い。

【0093】本発明における顔料インクは、保湿剤をさらに含んでなってもよい。保湿剤は、インクの乾燥を抑制してインクジェット記録装置の吐出ノズルでのインク固化を防止するために用いられる。保湿剤としては、グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等のポリオール類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン等が好ましく、水溶性有機溶剤のなかで保湿性・吸湿性のある材料から選ばれる。あるいは、尿素、チオ尿素、エチレン尿素、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン類等の尿素類、ε-カプロラクタム等のラクラム類、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の固体グリセリン類、マルチトール、ソルビトール、グルコノラクトン、マルトース等の糖類が好ましく、水溶性の吸湿材料から選ばれる。

【0094】本発明による顔料インクは、さらにノズルの目詰まり防止剤、防腐剤、酸化防止剤・紫外線吸収剤、導電率調整剤、pH調整剤、溶解助剤、粘度調整剤、酸素吸収剤などの他の任意成分をさらに含んでなることができる。

【0095】防腐剤の例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキシドナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1, 2-ジベンゾチアゾリン-3-オン（ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN）などが挙げられる。

【0096】また、pH調整剤、溶解助剤、または酸化防止剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、モルホリンなどのアミン類およびそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどの無機塩類、水酸化アンモニウム、四級アンモニウム水酸化物（テトラメチルアンモニウムなど）、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウムなどの炭酸塩類その他磷酸塩など、あるいはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素などの尿素類、アロハネート、メチルアロハネートなどのアロハネート類、ビウレット、ジメチルビウレット、テトラメチルビウレットなどのビウレット類など、L-アスコルビン酸およびその塩を挙げることができる。本発明においてはまた、前記した他の任意の成分は、単独または各群内および各群間において複数種選択して混合して用いてもよい。

【0097】本発明においては、顔料インクのすべての

24

成分の量は、顔料インクの粘度が、20℃で10mPa・s以下であるように選択されることが好ましい。

【0098】本発明における顔料インクは、前記成分を慣用の適当な方法で分散し、混合することによって製造することができる。好ましくは有機溶剤および揮発性の成分を除いた混合物を適当な分散機（例えば、ボールミル、ローミル、サンドミル、アトライター、アジテーターミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、ジェットミル、オングミル、超音波ホモジナイザー等）で混合し、均質な組成物としてから有機溶剤および揮発性の成分を添加するのが好ましい。その後、粗大粒子および異物を除去する為に、金属フィルター、メンブレンフィルター等を用いた減圧および加圧濾過や遠心分離を行うのが好ましい。

【0099】以上、本発明のインクセットが備えてなるインクの構成について説明したが、本発明のインクセットは、顔料濃インクの一種以上が、ブラックインク、マゼンタインク、シアンインクおよびイエローインクからなる群から選択される一種以上であるとともに、顔料淡インクの一以上が、ブラックインク、マゼンタインク、シアンインクおよびイエローインクからなる群から選択される一種以上であるのが好ましい。

【0100】即ち、顔料濃インクがブラックインクであり、顔料淡インクがブラックであるインクセット、顔料濃インクがブラックインク及びマゼンタインクであり、顔料淡インクがブラックインク及びマゼンタインクであるインクセット、顔料濃インクがブラックインク及びマゼンタインクであり、顔料淡インクがブラックインク及びシアンインクであるインクセット、顔料濃インクがブラックインク、マゼンタインク及びシアンインクであり、顔料淡インクがブラックインク、シアンインク及びイエローインクであるインクセット等、種々の組み合わせからなるインクセットが本発明に含有され得る。

【0101】また、本発明において好ましいインクセットは、顔料濃インクの一以上と、顔料淡インクの一以上とが、色相に関し対応するように構成されているインクセットである。色相に関し対応するように構成されているとは、例えば顔料濃インクがブラックインク及びマゼンタインクである場合には、顔料淡インクがブラックインク及びマゼンタインクであるインクセット、顔料濃インクがブラックインク、マゼンタインク及びシアンインクである場合には、顔料淡インクがブラックインク、マゼンタインク及びシアンインクであるインクセット、顔料濃インクがブラックインク、マゼンタインク、シアンインク及びイエローインクである場合には、顔料淡インクがブラックインク、マゼンタインク、シアンインク及びイエローインクであるインクセット等を意味する。このような構成によれば、顔料濃インクと顔料淡インクのインクDutyを各々制御して、特定の色相を粒状感なく印刷することができる。

(14)

25

【0102】そして、このような本発明のインクジェット記録用インクセットを用いてインクジェット記録した場合に、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質を供することができる。

【0103】本発明のインクジェット記録方法は、顔料濃インク及び顔料淡インクを微細なノズルより液滴として吐出して、その液滴を記録媒体に付着させる方式であればいかなる方法も使用することができる。このような方法としては、例えば、電歪素子の応答による機構のインクジェットヘッドを用いた方法、すなわちインク液に電歪素子で圧力と印刷情報信号を同時に加え、奇形的変形によりインク滴を噴射し形成させる方法、熱エネルギーの作用によりインク液を急激に体積膨張させる方法、静電吸引方式の方法、および、小型ポンプでインク液に圧力を加え、ノズルを水晶振動子等で機械的に振動させることにより、強制的にインク滴を噴射させる方法等が挙げられる。本発明のより好ましい態様によれば、本発*

n-ブチルメタクリレート	40重量%
n-ブチルアクリレート	5重量%
スチレン	20重量%
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	15重量%
メタクリル酸	20重量%

【0108】次に、メチルエチルケトン500gを1lフラスコに入れて、窒素雰囲気下で攪拌しながら75℃まで昇温させた。75℃、攪拌状態で上記樹脂合成混合液を3時間にわたって滴下した。さらに75℃、攪拌状態で8時間反応を続けた。その後、反応合成物を25℃まで自然冷却した後、固形分が50%になるようにメチルエチルケトンを加えて希釈した。酸価(KOH)130、平均分子量15000の分散樹脂溶液を得た。

【0109】下記組成の成分を用いてマイクロカプセル化顔料を調整した。まず、顔料と上記で合成した分散樹脂溶液とを混合し、サンドミル(安川製作所製)中で、ガラスビーズ(直径1.7mm、混合物の1.5倍量 ※

C. I. ピグメントブルー15:3	15重量%
5%水酸化カリウム水溶液	4重量%
分散樹脂溶液	10重量%
超純水	残量

【0111】表1に示した組成の成分の中、マイクロカプセル化顔料以外の溶剤を攪拌して混合溶液を用意した。次いで、上記のマイクロカプセル化顔料の水分散液を攪拌しながら、この中に、上記混合溶液を滴下して、インク組成物A1を調製した。

【0112】インク組成物A1'の調製
インク組成物A1と同様のマイクロカプセル化顔料を使用し、表1のように顔料濃度を変更した以外は、インク組成物A1と同様に行うことにより、インク組成物A1'を調製した。

【0113】インク組成物A2の調製

C. I. ピグメントブルー15:3をC. I. ピグメン

26

* 明によるインクジェット記録方法は、電歪素子の機械的変形によりインク滴を形成するインクジェットヘッドを用いた方法であるのが好ましい。

【0104】以上のようにして得られる本発明の記録物は、汚れが殆ど記載されない優れた画像品質を有する。

【0105】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0106】(1) インク組成物の調製

インク組成物A1の調製

1lビーカーに、下記組成の成分を全量が500gになるように混合し、さらに重合開始剤としてtert-ブチルパーオキシオクトエートを4g添加して、樹脂合成混合液を得た。

【0107】

※(重量)とともに2時間分散させた。その後ガラスビーズを取り除き、他の成分を加え常温で20分間攪拌した後、5μmのメンブランフィルターでろ過した。得られたろ物を80℃、常圧下で溶剤を蒸留した。さらに、攪拌しながら1規定の塩酸溶液を滴下して、樹脂層を凝結した。これを水洗しながら吸引ろ過し顔料の含水ケーキを得た。この含水ケーキを攪拌しながら、5%の水酸化カリウム水溶液を滴下し、液性をpH9±0.5に調整して、さらに固形分が20%になるように超純水を加え、マイクロカプセル化顔料の水分散液を得た。

【0110】

C. I. ピグメントブルー15:3	15重量%
5%水酸化カリウム水溶液	4重量%
分散樹脂溶液	10重量%
超純水	残量

トレッド122に代え、表1のように顔料濃度を変更した以外は、インク組成物A1と同様に行うことにより、インク組成物A2を調製した。

【0114】インク組成物A2'の調製

インク組成物A2と同様のマイクロカプセル化顔料を使用し、表1のように顔料濃度を変更した以外は、インク組成物A2と同様に行うことにより、インク組成物A2'を調製した。

【0115】インク組成物A3の調製

インク組成物A1と同様のマイクロカプセル化顔料を使用し、表1のように溶剤の組成を変更した以外は、インク組成物A1と同様に行うことにより、インク組成物A

(15)

27

3を調製した。

【0116】(分散剤αの調製) 顔料を分散させる分散剤αを下記のようにして調製した。なお、分散剤αの調製については特開平11-269418号公報に記載の手順に従ったものである。

成分	重量(グラム)
部分1: メタノール	233.4
イソプロパノール	120.3
部分2: メタクリル酸モノマー	238.1
メタノール	39.3
部分3: イソフ ^ロ ロヒ ^ス ル ^ス (ホ ^ン シ ^ス クロロメチルク ^リ オキシマト ^ル)	
コハ ^{ルト} (III) 塩	0.143
2,2'-アソ ^ヒ ス (2,2'-ジ ^メ チルハ ^レ ロニトリル) (Vazo (商標、DuPont社製))	6.52
アセトン	87.2

【0118】部分1の混合物を、温度計、スターラー、追加の漏斗、還流冷却器、および反応物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた2リットルのフラスコに充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約20分間還流した。この反応混合物を還流温度に保持しながら、部分2および3を同時に添加した。部分2の添加は4時間かけて終了させ、そして部分※

成分	重量(グラム)
部分1a: マクロモノマーa	152.4
2-ピロリドン	40.0
部分2a: Lupersol 11 (t-ブ ^チ ルヘ ^ル オキシヒ ^ハ レート ^ス) (Elf Arochem North America社製)	0.67
アセトン	10.0
部分3a: 1-ブチルスチレン	27.0
スチレン	18.0
部分4a: Lupersol 11	2.67
アセトン	20.0
部分5a: Lupersol 11	0.67
アセトン	10.0

【0120】部分1aの混合物を、温度計、スターラー、追加漏斗、還流冷却器、および反応混合物を覆う窒素ブランケットを維持するための手段が取り付けられた500mLのフラスコに充填した。混合物を還流温度に加熱し、そして約10分間還流した。部分2aの溶液を添加した。続いて、反応混合物を還流温度に保持しながら、部分3aおよび4aを同時に添加した。部分3aおよび4aの添加は3時間かけて終了させた。この反応混合物を1時間還流し、その後、部分5aの溶液を添加した。次いでその反応混合物をさらに1時間還流した。揮発物約117gが回収されるまで混合物を蒸留し、そして2-ピロリドンを75.0g添加して、41.8%のポリマー溶液(分散剤α)239.0gを得た。

【0121】インク組成物A4の調製

シアン顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3を100g、分散剤αを50g、水酸化カリウムを10

28

*【0117】分散剤α: t-ブチルスチレン/スチレン/メタクリル酸(27/18/55重量%)ブロックコポリマーまず下記の成分を用意し、下記のようにしてマクロモノマーaを調製した。

※3の添加は4時間半かけて終了させた。還流をさらに2時間続け、そして溶液を室温に冷却して、マクロモノマー溶液aを得た。

【0119】次に、得られたマクロモノマーaに加えて、さらに下記の成分を用意し、分散剤αの調製を下記の手順で行った。

g、及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径8μmのメンブランフィルタ(日本ミリポア・リミティッド製)で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料濃度20%になるまで希釈して、シアン顔料分散液A4を調製した。得られたシアン顔料分散液A4を20g、グリセリンを10g、1,2-ヘキサジオールを5gおよびBYK-347(ビッケミー社の商品名)を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフィルタにより濾過して、インク組成物A4を調製した。

【0122】インク組成物A4'の調製

インク組成物A4と同様にシアン顔料分散液A4を調整し、得られたシアン顔料分散液A4を10g、グリセリ

(16)

29

ンを10g、1, 2-ヘキサジオールを5gおよびBYK-347（ビッケミー社の商品名）を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフィルタにより濾過して、インク組成物A4'を調製した。

【0123】インク組成物A5の調製

マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントレッド122を100g、分散剤αを50g、水酸化カリウムを10g、及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径8μmのメンブランフィルタ（日本ミリポア・リミティッド製）で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料濃度20%になるまで希釈して、マゼンタ顔料分散液A5を調製した。得られたマゼンタ顔料分散液A5を15g、グリセリンを10g、1, 2-ヘキサジオールを5gおよびBYK-347（ビッケミー社の商品名）を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフィルタにより濾過して、インク組成物A5を調製した。

【0124】インク組成物B1の調製

シアン顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3を100g、分散剤αを50g、水酸化カリウムを10g、及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径8μmのメンブランフィルタ（日本ミリポア・リミティッド製）で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料濃度20%になるまで希釈して、シアン顔料分散液B1を調製した。得られたシアン顔料分散液B1を5g、グリセリンを15g、1, 2-ヘキサジオールを5gおよびBYK-347（ビッケミー社の商品名）を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフィルタにより濾過して、インク組成物B1を調製した。

【0125】インク組成物B1'の調製

インク組成物B1と同様にシアン顔料分散液B1を調整し、得られたシアン顔料分散液B1を2.5g、グリセリンを15g、1, 2-ヘキサジオールを5gおよびBYK-347（ビッケミー社の商品名）を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフィルタにより濾過して、インク組成物B1'を調製した。

【0126】インク組成物B2の調製

30

マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントレッド122を100g、分散剤αを20g、水酸化カリウムを4g、及び水を250g混合して、ジルコニアビーズによるボールミルにて10時間分散処理を行った。得られた分散原液を孔径8μmのメンブランフィルタ（日本ミリポア・リミティッド製）で濾過して粗大粒子を除き、水で顔料濃度20%になるまで希釈して、マゼンタ顔料分散液B2を調製した。得られたマゼンタ顔料分散液B2を5g、グリセリンを15g、1, 2-ヘキサジオールを5gおよびBYK-347（ビッケミー社の商品名）を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフィルタにより濾過して、インク組成物B2を調製した。

【0127】インク組成物B2'の調製

インク組成物B2と同様にマゼンタ顔料分散液B2を調整し、得られたマゼンタ顔料分散液B2を3.75g、グリセリンを15g、1, 2-ヘキサジオールを5gおよびBYK-347（ビッケミー社の商品名）を0.5g混合して、更に超純水を加えて全量を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフィルタにより濾過して、インク組成物B2'を調製した。

【0128】インク組成物B3の調製

上記で作成したシアン分散液B1:5gに、グリセリンを15g、およびトリエチレングリコールモノブチルエーテルを5gおよびオルフィンE1010（日信化学工業社の商品名）を1g混合して、更に超純水を加えて全量を100gとした。さらに、pH調整剤としてトリエタノールアミンを用いてこの混合液をpH9.5に調整し、2時間攪拌した後、孔径1.2μmのメンブランフィルタにより濾過して、インク組成物B3を調製した。

【0129】インク組成物B4の調製

顔料濃度を表2のように代えた以外は、インク組成物A2と同様に行うことにより、インク組成物B4を調製した。

【0130】（2）インクセットの作製

上記にて得られた各インク組成物を用いて、インクセットを作製した。

（実施例1のインクセット）濃インクがインクA1、淡インクがインクB1のシアンインクセット

（実施例2のインクセット）濃インクがインクA2、淡インクがインクB2のマゼンタインクセット

（実施例3のインクセット）濃インクがインクA3、淡インクがインクB3のシアンインクセット

（実施例4のインクセット）濃インクがインクA1'、淡インクがインクB1'のシアンインクセット

（実施例5のインクセット）濃インクがインクA2'、

(17)

31

淡インクがインクB 2' のマゼンタインクセット

(比較例1のインクセット) 濃インクがインクA 2、淡インクがインクB 4のマゼンタインクセット

(比較例2のインクセット) 濃インクがインクA 4、淡インクがインクB 1のシアンインクセット

(比較例3のインクセット) 濃インクがインクA 5、淡インクがインクB 2' のマゼンタインクセット

(比較例4のインクセット) 濃インクがインクA 4'、淡インクがインクB 1' のシアンインクセット

【0131】(3) 評価

(インクの転写) 実施例及び比較例のインクセットを、インクジェットプリンタPM900C(セイコーエプソン社製)のシアンインクとライトシアンインク、またはマゼンタインクとライトマゼンタインクのインクカートリッジに充填し、濃淡インクの混合比を変えた5種類のカラーパッチを、以下の4種類の印刷メディアに印刷した。各カラーパッチは2cm平方とし、印刷dutyは濃インクと淡インクの合計が100%となるように設定した。また、印刷モードは「普通紙・きれい」を選択した。

MC写真用紙

MC光沢紙

スーパーファイン紙 (以上セイコーエプソン社)

普通紙 Xerox P (ゼロックス社)

カラーパッチの上を通過した紙ローラーが、非印刷部分にインクを転写するかどうかを、以下の基準に従って判断した。

判定A インクの転写がいずれのメディアでも起きない

判定B インクの転写が1紙また2紙で起きる

判定C インクの転写が3紙以上で起きる

【0132】(定着性の評価) 実施例及び比較例のインクセットを、インクジェットプリンタPM900C(セイコーエプソン社製)のシアンインクとライトシアンインク、またはマゼンタインクとライトマゼンタインクの

32

インクカートリッジに充填し、MC光沢紙に印刷を行った。印刷30分後に印刷部を指で強く擦り、以下の判断基準に従って評価した。

判定A 汚れは全く生じない

判定B わずかに汚れる

判定C 汚れる

【0133】(光沢ムラの評価) 実施例及び比較例のインクセットを、インクジェットプリンタPM900C

(セイコーエプソン社製)のシアンインクとライトシアンインク、またはマゼンタインクとライトマゼンタインクのインクカートリッジに充填し、MC写真用紙に10%、20%、40%、60%、80%、100%の印刷dutyでカラーパッチを印刷した。

判定A 異なる印刷dutyであっても光沢の違いがほとんど気にならない。

判定B 異なる印刷dutyでの光沢の違いが認められるが、目立たない。

判定C 異なる印刷dutyでの光沢の違いが気になる。

【0134】(発色性の評価) 実施例及び比較例のインクセットを、インクジェットプリンタPM900C(セイコーエプソン社製)の濃シアンインクと淡シアンインク、または濃マゼンタインクと淡マゼンタインクのインクカートリッジに充填し、MCマット紙(セイコーエプソン社製)に100%の印刷dutyでカラーパッチを印刷した。印刷して1日後、カラーパッチの光学濃度(OD)を測定し、以下の基準に従って判定した。

判定A ODが1.3以上

判定B ODが1.0以上1.3未満

【0135】実施例及び比較例のインクセットの各インク成分、及び評価結果を、纏めて下記表1及び表2に示す。

【0136】

【表1】

表1

インクセット		実施例 1		実施例 2		実施例 3		実施例 4		実施例 5	
インク		インク A1	インク B1	インク A2	インク B2	インク A3	インク B3	インク A1'	インク B1'	インク A2'	インク B2'
組成	顔料種	PB15:3	PB15:3	PR122	PR122	PB15:3	PB15:3	PB15:3	PB15:3	PR122	PR122
	顔料濃度*	4%	1%	6%	1%	4%	1%	2%	0.5%	3%	0.75%
	顔料の分散タイプ	マイクロカプセル	樹脂分散剤	マイクロカプセル	樹脂分散剤	マイクロカプセル	樹脂分散剤	マイクロカプセル	樹脂分散剤	マイクロカプセル	樹脂分散剤
	グリセリン	10%	15%	10%	15%	10%	15%	10%	15%	10%	15%
	BYK-347	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	—	—	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
	1,2-ヘキサンジオール	5%	5%	5%	5%	—	—	5%	5%	5%	5%
	トリフェニルエーテル	—	—	—	—	1%	1%	—	—	—	—
	純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価	インク転写	A		A		A		A		A	
	定着性	A		B		A		A		B	
	光沢ムラ	A		A		A		A		A	
	発色性	A		A		A		B		B	

*マイクロカプセルの形態においてはマイクロカプセル顔料の濃度

PB15:3 ... C. I. ピグメントブルー15:3

PR122 ... C. I. ピグメントレッド122

【0137】

* * 【表2】

表2

インクセット		比較例 1		比較例 2		比較例 3		比較例 4	
インク		インク A2	インク B4	インク A4	インク B1	インク A5	インク B2'	インク A4'	インク B1'
組成	顔料種	PR122	PR122	PB15:3	PB15:3	PR122	PR122	PB15:3	PB15:3
	顔料濃度*	6%	1%	4%	1%	3%	0.75%	2%	0.5%
	顔料の分散タイプ	マイクロカプセル	マイクロカプセル	樹脂分散剤	樹脂分散剤	樹脂分散剤	樹脂分散剤	樹脂分散剤	樹脂分散剤
	グリセリン	10%	15%	10%	15%	10%	15%	10%	15%
	BYK-347	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%
	1,2-ヘキサンジオール	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%	5%
	トリフェニルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—
	純水	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量	残量
評価	インク転写	A		C		B		C	
	定着性	C		A		B		A	
	光沢ムラ	B		B		B		B	
	発色性	A		A		B		B	

*マイクロカプセルの形態においてはマイクロカプセル顔料の濃度

PB15:3 ... C. I. ピグメントブルー15:3

PR122 ... C. I. ピグメントレッド122

【0138】表1に示される通り、実施例1～5のインクセットによれば、インク転写がなく、またインクの定着性がよく、光沢ムラも殆ど生じていないことが判る。特に、濃シアンインクの顔料濃度が3重量%以上とされた実施例1、3のインクセット、及び、濃マゼンタインクの顔料濃度が5重量%以上とされた実施例2のインクセットによれば、インク転写が起こることなく、発色性

に優れた記録物を得ることができた。一方、表2に示される通り、顔料濃インクと顔料淡インクの分散タイプが同じとされた比較例1～4のインクセットによれば、インクの定着性が悪く、光沢ムラも生じていることが判る。特に、顔料濃インクと顔料淡インクの分散タイプが共に樹脂分散剤である比較例2～4のインクセットを用いた場合は、インク転写が生じ、濃シアンインクの顔料

(19)

35

濃度が3重量%以上とされた比較例2のインクセットでは、発色性には優れたものの、インク転写が著しく生じた。

【0139】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、印刷した際に、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質

36

を得ることができ、画像の定着性に優れ、光沢ムラが生じにくいインクジェット記録用インクセット及びインクジェット記録方法、並びに、汚れが殆ど認識されない優れた画像品質を有し、画像の定着性に優れ、光沢ムラが生じにくい記録物を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 FA04 FA07 FC02
 2H086 BA52 BA53 BA55 BA59 BA62
 4J039 AD17 AE11 BC07 BC09 BC13
 BC57 BD03 BE01 BE02 BE22
 CA03 EA15 EA16 EA43 EA46
 GA24